

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-037076

(43)Date of publication of application : 07.02.1992

(51)Int.Cl.

H01L 41/187

C04B 35/49

H01B 3/12

(21)Application number : 02-143362

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 31.05.1990

(72)Inventor : HIGASHIBETSUPU MAKOTO
MATSUFUJI ISAO
TANIYAMA SHIGEMITSU

(54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To augment the electromechanical coupling coefficient and the permittivity by a method wherein specific amount of oxide of Mn, Sb and Nb are added to specific composition comprising the compound oxide of Pb, Zr and Ti.

CONSTITUTION: As for the title piezoelectric porcelain composition, the composition represented by the shown structural formula is applicable. Within the formula, x,y,z respectively satisfy the following inequalities and equality i.e. $0.42 \leq x \leq 0.45$, $0.46 \leq y \leq 0.49$, $0.08 \leq z \leq 0.100$ and $x+y+z=1$ while a,b,c respectively satisfy the following equality and inequalities i.e. $a=1$, $0 \leq b \leq 0.45$, $0.33 \leq c \leq 0.50$. When Nb=1, Sb>0.45, the drift in the resonance frequency after temperature cycling is increases. Besides, when Mn<0.33, the drift in the resonance frequency after the temperature cycling is increased. Through these procedures, the title piezoelectric ceramic composition suitable for rudder type filter etc. having high mechanical quality coefficient at high permittivity, minimum loss and high attenuation factor can be manufactured.

$\text{Nb} \leq 1, \text{Sb} > 0.45, \text{Mn} < 0.33, \text{Zr} > 0.45, \text{Ti} > 0.45$

LEGAL STATUS.

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-37076

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月7日

H 01 L 41/187
C 04 B 35/49
H 01 B 3/12

3 0 1 A

8821-4G
9059-5G
7376-4M

H 01 L 41/18 1 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 圧電磁器組成物

⑯ 特 願 平2-143362

⑰ 出 願 平2(1990)5月31日

⑱ 発 明 者 東 別 府 誠

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究
所内

⑱ 発 明 者 松 藤 伊 三 雄

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究
所内

⑱ 発 明 者 谷 山 重 光

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究
所内

⑲ 出 願 人 京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

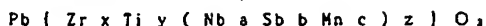
明 細 書

1. 発明の名称

圧電磁器組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記式



式中、 x 、 y 、 z は

$$0.42 \leq x \leq 0.45$$

$$0.46 \leq y \leq 0.49$$

$$0.08 \leq z \leq 0.100 \quad x + y + z = 1$$

であり、 a 、 b 、 c は、 $a = 1$ に対し

$$0 \leq b \leq 0.45$$

$$0.33 \leq c \leq 0.50$$

で表される圧電磁器組成物。

(2) 前記組成物中、Pbの3～10原子%をBa、Ca

およびSrから選ばれる少なくとも1種で置換した

請求項1記載の圧電磁器組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、低損失、高減衰量のラダー型フィルタ

等に好適な圧電磁器組成物に関する。

(従来技術)

近年、映像信号や音声信号など通信情報量の大量化や、自動車電話、移動体通信など通信端末の多様化に伴い、高感度、低損失、高信頼性のフィルタが求められ、このようなフィルタに通した圧電磁器組成物の開発が望まれている。

従来、この種の圧電磁器組成物として、鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)およびチタン(Ti)の複合酸化物からなるいわゆるPZT系圧電磁器組成物が知られており、このPZTに対し添加成分として錫(Sn)およびニオブ(Nb)の酸化物を添加し機械的品質係数(Q_m)を高め共振周波数の温度特性の変化を小さくした組成物が特公昭54-34920号公報にて提案されている。

また、上記PZTに対しアンチモン(Sb)及び錫(Sn)の酸化物を添加することにより誘電率(ϵ_r)、圧電定数を改善し、電気機械結合係数(K_p)を高めることが特公昭54-36756号公報にて提案されている。

特開平4-37076 (2)

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、特公昭54-34920号の磁器は機械的品質係数を高めることについて記載されるものの電気機械結合係数(K_p)については何ら改善されておらず、特公昭54-36756号の磁器は電気機械的結合係数(K_p)の改善については言及されるものの機械的品質係数(Q_m)についてはなんら記載されていない。

さらに、上記先行技術の磁器は実用上重要な特性である温度変化に対する共振周波数の変化が大きいという問題があった。これにより例えば環境変化の激しい車両搭載用通信装置などのフィルタとして用いた場合、設定した送受信周波数が車内の温度変化により変動し安定した送受信ができなくなるという問題があった。

(発明の目的)

本発明の目的は、上記問題点を解決し、高い機械的品質係数 Q_m を有するとともに誘電率 ϵ_r が大きい低損失で高減衰量を有するラダー型フィルタ等に適した新規な圧電磁器組成物を提供するに

本発明の磁器組成物の各金属元素の割合を上記の範囲に設定したのは x 値が0.42より小さいと電気機械結合係数が小さく、0.45より大きいと温度サイクル後の共振周波数の変動(ドリフト)が大きくなり、 y 値が0.46より小さいと共振周波数の温度係数が大きくなり、 y 値が0.49より大きいと電気機械結合係数が小さくなる。また、 z 値が0.08より小さいと焼結性が悪く、0.10より大きいとキュリー点(T_c)が低くなる。

また、Nb、SbおよびMnの割合においてNbが1に対し、Sbが0.45より大きいと温度サイクル後の f_a ドリフトが大きくなる。また、Mnが0.33より小さいと温度サイクル後の f_a ドリフトが大きくなる。なお、第3成分であるNb、Sn、Mnの全体の価数を平均4価にするためにはMn量は0.5となることによりMnの上限を設定した。

Nb、Sb、Mnの添加量の最適値は式(1)で、 $a=1$ に対して $0.16 \leq b \leq 0.40$ 、 $0.40 \leq c \leq 0.50$ である。

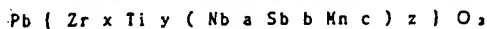
また、本発明によれば、上記の圧電磁器組成物

ある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、上記の問題点に対し検討を進めた結果、PZT系圧電磁器組成物に対してMn、SbおよびNbの酸化物を添加することによって、高い電気機械結合係数を有するとともに温度サイクル前後の共振周波数の変動(ドリフト)を小さくすることができることを知見し本発明に至った。

即ち、本発明の圧電磁器組成物は下記式(1)



式中、 x 、 y 、 z は

$$0.42 \leq x \leq 0.45$$

$$0.46 \leq y \leq 0.49$$

$$0.08 \leq z \leq 0.100 \quad x+y+z=1$$

であり、 a 、 b 、 c は、 $a=1$ に対し

$$0 \leq b \leq 0.45$$

$$0.33 \leq c \leq 0.50$$

からなるもので、さらに前記組成物中、Pbの3～10原子%をBa、CaおよびSrから選ばれる少なくとも1種で置換することを特徴とするものである。

に対して、Ba、CaおよびSrの酸化物を添加することにより何ら悪影響を及ぼすことなく誘電率 ϵ_r を高めることができる。Ba、CaおよびSrの酸化物はそれ自体、前述した式(1)で表されるペロブスカイト型結晶構造においてAサイトを形成する。本発明によれば、式(1)においてAサイトであるPbに対し3～10原子%、特に3～5原子%の割合でPbの一部を置換する。この置換量が3原子%未満では誘電率の向上効果が期待できず、10原子%を越えると耐熱性の劣化という問題が生じる。

本発明において磁器の製造に際しては、周知の方法が採用でき、具体的には前述した組成を形成する PbO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Sb_2O_3 、 MnO_2 等の構成金属元素の各金属酸化物を原料粉末としてそれらの割合が前述の範囲になるように秤量混合する。この時、用いる原料は酸化物粉末の他に炭酸化物やしょう酸化物等も使用できる。また、調合に当たっては上記の各酸化物粉末を組合せて仮焼し PbTiO_3 や PbZrO_3 等の複合酸化物粉末を調整し混合することも当然可能である。

特開平4-37076 (3)

秤量混合した混合粉末はプレス成形、ドクターブレード法等により所望の形状に生成した後に焼成する。

焼成は、1200～1340℃の酸化性雰囲気中で2～6時間行う。

得られる焼結体は相対密度95%以上の高密度体であることが波形不良を抑制する上で望ましく、例えば通常の焼成法により得られた焼結体を熱間静水圧焼成法により1000～1200℃、500～2000気圧下の酸化性雰囲気中で焼成することにより相対密度97%以上の焼結体を得ることができる。

以下、本発明を次の例で説明する。

(実施例)

出発原料として、純度99.5%以上、平均粒径が1.0～3.0 μmの市販のPbO、TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅、Sb₂O₃、MnO₂、BaCO₃、CaCO₃およびSrCO₃の各粉末を用いて第1表に示す割合で秤量し、ボールミルにて湿式混合後乾燥してこれを1000℃で仮焼した。

得られた仮焼物をボールミルにて24時間湿式粉

砕した後、有機系粘結剤を添加し、しかる後直径17mm、高さ1.5mmの円柱状に加圧成形した。

得られた成形体を酸化性雰囲気にて1260～1340℃で6時間焼成した。

焼結体を直径15mm、高さ1mmに研磨加工しその両端面に銀ペーストを焼き付けた。出来上がった素子を80℃の絶縁油中に浸漬し、両端面に3KV/mmの直流電圧を印加して分極処理した。

分極後、24時間経過した素子の特性をインピーダンスアナライザーにより電気機械結合係数(Kp)、機械的品質係数(Qm)、比誘電率(εr)を測定した。

結果は第1表に示した。

(以下余白)

第 1 表

試料 No.	主 成 分 組 成						Kp	Qm	εr	f ₀ ドリフト (%)
	x	y	z	a	b	c				
1	0.44	0.46	0.1	1	0.75	0.13	44.8	689	1280	0.59
2	0.44	0.46	0.1	1	0.53	0.24	46.1	1638	1365	0.64
3	0.44	0.46	0.1	1	0.33	0.33	50.9	1985	1366	0.08
4	0.44	0.46	0.1	1	0.18	0.42	50.5	2115	1263	0.04
5	0.44	0.46	0.1	1	0.08	0.46	50.3	2339	1231	-0.02
6	0.44	0.46	0.1	1	0	0.36	49.2	2272	1186	0.01
7	0.44	0.46	0.1	1	0.38	0.50	52.6	2159	1363	0.02
8	0.43	0.48	0.1	1	0.18	0.42	50.2	2203	1086	-0.19
9	0.43	0.47	0.1	1	0.16	0.42	51.2	2178	1099	0.25
10	0.44	0.46	0.1	1	0.16	0.42	51.6	2043	1180	0.32
11	0.45	0.45	0.1	1	0.16	0.42	57.1	1800	1154	0.55
12	0.46	0.44	0.1	1	0.16	0.42	57.2	1978	899	0.85
13	0.45	0.50	0.05	1	0.16	0.42	25.0	2178	822	0.53
14	0.47	0.48	0.05	1	0.16	0.42	34.0	2018	842	0.79
15	0.49	0.46	0.05	1	0.16	0.42	45.7	1509	885	1.29
16	0.49	0.49	0.08	1	0.16	0.42	50.1	2458	1055	-0.06
17	0.45	0.47	0.08	1	0.16	0.42	50.6	2476	1142	-0.14
18	0.47	0.45	0.08	1	0.16	0.42	57.4	1850	744	-0.44
19	0.44	0.46	0.1	1	0.16	0.42	51.1	2349	1235	-0.02
20	0.41	0.51	0.08	1	0.16	0.42	38.4	2259	874	0.07
21	0.43	0.46	0.11	1	0.16	0.42	51.4	2396	1256	0.38

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

特開平4-37076 (4)

第1表 (つづき)

試料 No.	主 成 分 組 成						Pb置換量 (原子%)	Kp	Qm	εr	fa ドリフト (%)
	x	y	z	a	b	c					
22	0.44	0.46	0.1	1	0.16	0.42	—	50.5	2115	1283	0.04
23	0.44	0.46	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.05	50.0	2019	1368	0.01
24	0.44	0.46	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.10	50.2	1967	1506	0.04
25	0.435	0.465	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.05	50.5	2089	1280	-0.01
26	0.435	0.465	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.06	50.9	1902	1324	0.02
27	0.435	0.465	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.07	50.4	1717	1327	0.02
28	0.44	0.46	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.08	51.6	1890	1416	0.04
29	0.435	0.465	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.08	50.3	1641	1365	-0.02
30	0.43	0.47	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.08	50.5	2228	1314	-0.03
31	0.44	0.46	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.09	51.4	1685	1437	-0.01
32	0.435	0.465	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.09	50.6	1667	1403	-0.01
33	0.43	0.47	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.09	50.3	2096	1331	-0.01
34	0.435	0.465	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.10	50.2	1719	1428	0.03
35	0.43	0.47	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.10	50.0	2310	1365	0.02
36	0.435	0.465	0.1	1	0.16	0.42	Ca 0.05	50.9	2378	930	0.03
37	0.435	0.465	0.1	1	0.16	0.42	Ca 0.10	50.1	2377	1024	0.04
38	0.435	0.465	0.1	1	0.16	0.42	Sr 0.05	53.4	1930	1270	0.05
39	0.435	0.465	0.1	1	0.16	0.42	Sr 0.10	52.5	2030	1371	0.06
* 40	0.435	0.465	0.1	1	0.16	0.42	Ba 0.15	45.5	1786	1576	0.36

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

第1表によれば、各元素の組成が本発明の範囲内に
ある試料はいずれも優れた特性を示し、Kpが45以
上、Qmが1800以上、εrが1000以上、faドリフト
が±0.3以内が達成され、特にPbの一部をBa、Ca、
Srで置換することによりεrを高めることができ
た。

これに対して磁器組成物の各添加量が範囲を逸
脱する試料は、いずれも特性上不十分であり、本
発明の目的を達成することができなかった。

(発明の効果)

以上詳述した通り、本発明の圧電磁器組成物は
PZTに対し(Nb-Sb-Mn)系酸化物を添加すること
により機械的品質係数を大幅に向上でき、さらに
Pbの一部をBa、CaあるいはSrで置換することによ
り比誘電率を向上することができる。これにより
フィルタ用として特に455KHz帯域の低損失型とし
て高選択性を付与することができる。

特許出願人(663) 京セラ株式会社